Beiträge zur Photochemie des Bromsilbers.

Von Dr. **Joseph Maria Eder.**

Die folgenden Angaben, welche das Resultat einer grossen Anzahl von grösstentheils in Gemeinschaft mit Herrn Hauptmann V. Tóth ausgeführten Versuchen sind, beziehen sich auf die latenten Lichtwirkungen, welche durch die chemische Entwicklung sichtbar gemacht werden.

Das Verhalten der Silberhaloïdsalze gegen Licht und physikalische Entwickler wurde schon zur Blüthezeit der Daguerretypie und in neuerer Zeit namentlich von H. W. Vogel studirt. Die Beziehungen der Silberhaloïdsalze gegen Licht und chemische Entwickler[1] sind trotz mehrerer einschlägiger Arbeiten noch nicht sichergestellt und deshalb nahm ich dieselben zum Gegenstande neuer Untersuchungen, welche die photochemischen Principien der modernen Photographie zum grossen Theile umfassen.

Zu meinen Experimenten bediente ich mich der Emulsionen der Silberhaloïdsalze, in welcher Form die Zertheilung eine ausserordentlich feine, und die Zusammensetzung der lichtempfindlichen Schichten die möglichst homogene ist.[2] Die Silberhaloïd-

---

[1] Bei der chemischen Entwicklung wird das im Lichte veränderte Bromsilber etc. durch Reductionsmittel (alkalische Pyrogalluslösung, Kalium-Ferrooxalat) in Metall übergeführt. Bei der physikalischen Entwicklung aber wird es nicht reducirt, sondern zieht nur das im statu nascendi aus dem Entwickler ausgeschiedene pulverige Silbermetall (aus Silbernitrat- und Eisenvitriollösung) oder Quecksilberdämpfe (bei der Daguerretypie) an.

[2] Auf 100 Theile Lösungsmittel (Wasser, beziehungsweise Alkohol-Äther), setzte ich gewöhnlich 3 bis 6 Theile Silbernitrat und die entsprechende Menge des Bromsalzes, ferner 3 bis 6 Theile des Bindemittels (Gelatine, beziehungsweise Collodionpyroxylin) zu. Die secundär entstandenen Nitrate, sowie ein etwaiger Überschuss des Fällungsmittels, wurden durch Waschen mit Wasser entfernt.

salze verhielten sich charakteristisch verschieden, je nachdem sie in einem indifferenten Bindemittel oder in einer leicht oxydablen Substanz vertheilt waren.

I. Bromsilber in einer indifferenten Substanz vertheilt. Als indifferent erwies sich Collodionpyroxylin, welches durch Waschen mit Weingeist, wiederholtes Fällen mit Wasser und Wiederauflösen in Äther-Alkohol gereinigt worden war; dieser Körper ist sehr beständig, wirkt nicht reducirend und befördert in keiner Weise das Schwärzen des Bromsilbers im Lichte.[1] Die Emulsion bildet sich sehr leicht durch Eintragen von alkoholischer Silbernitratlösung in ein Bromsalz-Collodion unter heftigem Schütteln. Das flockige Bromsilber geht in kurzer Zeit in die feinzertheilte pulverige Modification über;[2] jedoch änderte sich bei meinen Versuchen das Aussehen, besonders die Durchsichtigkeit der Emulsion, was die Photographen das „Reifen" nennen, während der folgenden 2 bis 3 Tage, nach welcher Zeit die Umwandlung vollendet war; die Entstehung der feinzertheilten körnigen Modification (s. u.) in der äther-alkoholischen Lösung konnte niemals beobachtet werden.[3]

Bromsilber mit überschüssigem Silbernitrat hergestellt, erschien in dünnen Schichten bei auffallendem Lichte weisslich und liess mehr Licht vom violetten als vom rothen Ende des Spectrums durchdringen. Es war selbst nach dem sorgfältigsten Waschen mit Wasser, bis dieses keine Reaction auf Silbernitrat mehr gab, noch merklich lichtempfindlicher[4] — ungefähr zwei-

---

[1] Auch für Jodsilber mit physikalischer Entwicklung ist Collodion kein Sensibilisator.

[2] Bezüglich der Modificationen des Bromsilbers halte ich an der Unterscheidung fest, welche Stas in seiner werthvollen Abhandlung (Annales de chimie et phys. V, T. III, 1874) gegeben hat.

[3] Diese Erscheinung mag vielleicht damit zusammenhängen, dass Alkohol-Äther nicht einmal den geringen Grad des Lösungsvermögens für Bromsilber zeigt, wie Wasser; auch in der Wärme löst sich keine Spur Bromsilber in dem Collodion, es bildet sich aber auch nicht die feinzertheilte körnige Emulsion, sondern häufig nur eine klumpige Bromsilberausscheidung. Es konnte nicht die Farbenveränderung, die geringe Vergrösserung des Kornes etc. beobachtet werden, die bei der Gelatine-Emulsion so deutlich auftritt.

[4] Die Vergleichung der Lichtempfindlichkeit wurde unter Benützung eines Steinheil'schen Aplanates vorgenommen; als Object der photo-

bis dreimal — als das mit überschüssigem löslichem Bromid erzeugte und war nicht nur durch das Licht, sondern auch durch den chemischen Entwickler leichter als letzteres reducirbar. Der Grund dieser höheren Lichtempfindlichkeit mag hauptsächlich in Spuren von anwesendem Silbernitrat liegen, welche hartnäckig dem Bromsilbercollodion anhaften und nur mit kochendem Wasser entfernt werden können; Silbernitrat ist ja auch in anderen Fällen, z. B. bei Jod- und Bromsilber mit physikalischer Entwicklung (H. W. Vogel) ein guter Sensibilisator. Dass wirklich das Silbernitrat die Ursache der gesteigerten Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers ist, zeigte mir das folgende Experiment: Als dem Bromsilber bis zu 1% Silbernitrat zugesetzt wurde, stieg seine Lichtempfindlichkeit um das Zwei- bis Dreifache, so dass nur $1/2$ bis $1/3$ jener Belichtungszeit, die für das vom Silbernitrat-Überschuss durch Waschen befreite Bromsilber erforderlich war, angewendet werden durfte. Bei der Vermehrung des Silbernitrat-Überschusses über 2—3% war die Steigerung der Lichtempfindlichkeit nicht wesentlich; zugleich verlief dann der Entwicklungsprocess des latenten Lichtbildes unregelmässig, d. h. es trat eine allgemeine Schwärzung der Schicht ein, was mich nicht überraschte, da ich die momentane Reduction des Silbernitrates durch Kalium-Eisenoxalat etc. auch bei völligem Lichtausschluss schon früher sichergestellt hatte. — Es ist zu bemerken, dass bei Gegenwart von Spuren Silbernitrat die Umwandlung des flockigen Bromsilbers in das feinzertheilte leichter erfolgt, als bei Gegenwart von löslichem Bromid.

Bromsilber aus überschüssigem löslichem Bromid gefällt, ist im auffallenden Lichte gelb und lässt in dünner Schicht rothes Licht durch. Auch bei sorgfältigem Waschen war es, wie erwähnt, unempfindlicher als die vorige Art des Bromsilbers. Nach meiner Ansicht kann der Grund dieser geringeren Zersetzlichkeit im Lichte nicht so sehr in der Anwesenheit von

---

graphischen Aufnahmen diente eine Composition von grellstem Weiss (Gyps) bis den dunkelsten Schattenpartien; entwickelt wurde mit alkalischer Pyrogallus- oder Eisenoxalat-Lösung. Als Mass zur Zahlengabe der Lichtempfindlichkeit wurde von der bis jetzt nicht bezweifelten Annahme ausgegangen, dass die Lichtempfindlichkeit einer Verbindung umgekehrt proportional mit der zur Hervorrufung eines bestimmten Effectes nöthigen Belichtungsdauer ist.

Spuren anhaftenden Bromkaliums, als in der Abwesenheit des Silbernitrates liegen; ich beobachtete nämlich, dass Bromsilber mit ein wenig überschüssigem Silbernitrat erzeugt, dieselbe Abnahme der Lichtempfindlichkeit zeigte, ob man das freie Silbernitrat mit Chlornatrium einerseits, oder mit Bromkalium andererseits entfernte und dann gut auswusch. Da ich mit der Vermehrung des Chlornatrium von 0·1 bis auf 5% keine Abnahme der Empfindlichkeit des Bromsilbers bemerken konnte, so schloss ich, dass dasselbe an und für sich nicht hemmend sei. Anders steht es mit überschüssigen löslichen Bromiden (Bromkalium, Bromcadmium etc.). Mit der Vermehrung des überschüssigen löslichen Bromides war immer ein Sinken der Lichtempfindlichkeit in rasch wechselndem Verhältniss sehr auffallend bemerkbar. So drückte z. B. ein Gehalt des Bromsilbers von $1^{3}/_{4}$ bis 2% Bromammonium die Lichtempfindlichkeit (gegenüber dem gewaschenen Bromsilber) auf die Hälfte herab; bei weiterer Vermehrung des Bromammonium-Überschusses wurden die Schichten noch viel unempfindlicher.

II. Bromsilber in einer leicht oxydablen organischen Substanz vertheilt. Zu diesen Versuchen ist besonders Gelatine und Gummi geeignet, welche die Veränderung der Silbersalze im Lichte (Schwärzen) sehr begünstigen und zu den vorliegenden Zwecken leicht zu handhaben sind. In Berührung mit Gelatine ist das mit Silbernitrat-Überschuss erzeugte, und sorgfältig gewaschene Bromsilber sehr wenig lichtempfindlicher als das mit Bromkalium-Überschuss erzeugte und gewaschene (Gegensatz zum sub I beschriebenen Fall), obschon ersteres mitunter intensivere Bilder gibt. Grössere Mengen von Silbernitrat führten die Zersetzung (Schwärzung) der Gelatine-Bromsilber-Emulsion auch bei Lichtausschluss herbei. Auch nach dem sorgfältigen Waschen ist das mit Silbernitrat-Überschuss hergestellte Bromsilber bei hoher Temperatur, langer Digestion etc. zersetzlicher als das mit überschüssigem löslichen Bromid und ist nach der äusserlich nicht wahrnehmbaren Zersetzung dann weniger lichtempfindlich als letzteres.[1]

---

[1] So erkläre ich die diesbezüglichen widersprechenden Angaben von Dr. Szekely und Haack über Lichtempfindlichkeit dieser Präparate (Photogr. Correspondenz, Februar, 1880).

Das mit einem geringen Überschuss von löslichem Bromid in Gelatine suspendirte Bromsilber fand ich mindestens vier- bis sechsmal lichtempfindlicher, als das mit Silbernitrat-Überschuss in dem indifferenten Collodion vertheilte Bromsilber und zwanzig- bis vierzigmal empfindlicher, als eine der Gelatine-Emulsion analog mit Collodion erzeugte Bromsilber-Emulsion mit überschüssigem löslichem Bromid. Grössere Mengen eines überschüssigen löslichen Bromides (Bromkalium, Bromammonium) erwiesen sich hier gerade so schädlich, — es sinkt dabei die Empfindlichkeit oft um die Hälfte — wie ich sub I angegeben habe; dieselben müssen also vermieden, oder durch Waschen entfernt werden.

Durch eine tagelange Digestion der wässerigen Bromsilber-Gelatine-Emulsion[1] bei 30 bis 50° C. (bei höherer Temperatur tritt leicht eine Zersetzung ein) geht die anfänglich entstandene feinzertheilte pulverige Modification in die feinzertheilte körnige Modification über, wobei dieselbe Umwandlung vor sich geht, die Stas sehr genau beim Kochen des Bromsilbers mit Wasser beschrieben hat. Ich verfolgte diesen Process mit dem Mikroskop und fand in einem speciellen Falle die Bromsilber-Partikelchen nach einer fünftägigen Digestion von 0·0008 Mm. auf 0·003 Mm. gewachsen. Dabei wird (wie Stas zuerst fand und H. W. Vogel[2] bestätigte) das Bromsilber in der Wärme merklich in Wasser löslich, ohne sich beim Erkalten auszuscheiden, und zugleich dessen Lichtempfindlichkeit um das Doppelte bis Zehnfache gesteigert, was Benett[3] zuerst erkannte und auch von mir oftmals beobachtet wurde. Ausserdem ist mit diesen Veränderungen ein Farbenwechsel verbunden, wie zuerst Monckhoven[4] bemerkte; das Bromsilber erscheint jetzt bei auffallendem Lichte deutlich grün und lässt nicht mehr wie früher rothes Licht, sondern viele blaue Strahlen durchdringen, wie die spectroskopische Prüfung ergab, als ich halbdurchsichtige Schichten prüfte. Das äusserliche

---

[1] In alkoholisch-ätherischer Collodion-Emulsion gelang mir diese Umwandlung niemals, weder in der Wärme noch durch 2 jähriges Stehenlassen.

[2] Photographische Mittheilungen, 1879, 165.

[3] Photogr. News. 1878. Auch Photogr. Correspondenz, 1878, 212 und 1879, 87.

[4] Bulletin de l'Association Belge de Photogr., 1879. Auch Photogr. Correspondenz, 1879. 149.

Hauptmerkmal der vor sich gegangenen Veränderung ist folgendes: Die Schicht, welche in der Durchsicht früher rothgelb erschien, ist jetzt blauviolett oder grauviolett geworden.

Nach einer drei- bis sechstägigen Digestion wird die Bromsilber-Gelatine-Emulsion so ausserordentlich lichtempfindlich, dass sie, namentlich im Vereine mit dem von mir vor einiger Zeit beschriebenen Kalium-Ferrooxalat-Entwickler,[1] an Lichtempfindlichkeit alle anderen bis jetzt bekannten Körper weitaus übertrifft; ich überzeugte mich, dass man mit einem derartigen trockenen Bromsilberpräparat und chemischer Entwickelung nur $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ der für Jodsilberplatten (mit concentrirtem Silberbade und physikalischer Entwicklung) erforderlichen Zeit zu belichten braucht.[2] Über ein hervorragendes Beschleunigungsmittel s. u.

Diese Angaben gelten insbesondere für Bromsilber mit überschüssigem löslichen Bromid; das mit überschüssigem Silbernitrat präparirte, sorgfältig gewaschene und dann in Gelatine emulsionirte Bromsilber erfährt bei einer ein- bis dreitägigen Digestion bei 30 bis 50° C. anfänglich gleichfalls eine Steigerung der Lichtempfindlichkeit. dann tritt aber plötzlich eine Zersetzung ein, wie sie sub X beschrieben ist. Das mit überschüssigem Bromkalium digerirte Bromsilber nimmt langsam aber allmählig in Lichtempfindlichkeit zu und überholt in dieser Richtung bald das vorige.

Wird die Digestion der Bromsilber-Gelatine sehr lange (8 bis 14 Tage und darüber) fortgesetzt, so erleidet das feinzertheilte körnige Bromsilber eine weitere beträchtliche Vergrösserung des Kornes. Es bilden sich Klumpen von etwa 0·02 bis 0·04 Mm., sind schon dem freien Auge sichtbar und bestehen meistens aus zersetztem Bromsilber, welches sich auch bei Lichtausschluss mit dem Entwickler schwärzt. Abwesenheit von überschüssigem Bromalkali sowie Erhöhung der Temperatur über 60° C. be-

---

[1] Photogr. Correspondenz, 1879, 223 und 252, auch Dingler's Polyt. Journ., 1880, 5. Heft.

[2] Das nasse Collodion-Verfahren mit Jodsilber und saurer Entwicklung mit Eisenvitriol, welches bis heute noch dominirt, ist durch das neue Verfahren überflügelt. Diese Ansicht wird gegenwärtig noch mehrfach bekämpft. Die Meinungen über die Grundlagen des neuen Verfahrens gehen aber, trotzdem es in engeren Kreisen schon länger bekannt ist, noch auseinander, wesshalb oft ganz verkehrte Methoden eingeschlagen werden.

günstigt die Bildung dieser Klumpen; Anwesenheit von Bromkalium etc. verhindert sie lange Zeit.

Die Erhöhung der Temperatur bei der Darstellung der Gelatine-Emulsion erwies sich für die Lichtempfindlichkeit sehr günstig. Dabei betrachte ich namentlich unsere Versuche für belangreich, welche mit Gummi-Emulsionen angestellt wurden. Selbe waren einerseits kalt, andererseits bei 30 bis 40° C. durch 6 Tage digerirt und kurz vor dem Gebrauche mit Gelatine versetzt und mit kaltem Wasser gewaschen worden. Die warm digerirte war empfindlicher und liess weniger viel rothes Licht durchfallen als die kalt gestandene. Bei 12 bis 15° C. ist nach mehreren Wochen die Zunahme der Empfindlichkeit kaum merklich; sie scheint nur äusserst langsam vor sich zu gehen. Bei einer Gelatine-Emulsion erwies sich kurzes (2 bis 5 stündiges) Erhitzen auf 60° C. besser als ebenso kurzes Erwärmen auf 30 bis 46° C., aber nicht unter allen Umständen so gut wie fünf- bis siebentägiges Digeriren bei letzterer Temperatur. Über die Möglichkeit einer freiwilligen Zersetzung s. sub X.

Die Umwandlung der feinzertheilten pulverigen Modification in die feinzertheilte körnige, sowie die Steigerung der Lichtempfindlichkeit mit verlängerter Digestion, wird durch die Gegenwart von viel löslichem Bromid verzögert. Desshalb soll das Bromid nicht über folgendes Verhältnis vermehrt werden: 24 Theile Bromkalium auf 30 Silbernitrat, an welchem Verhältnis Tóth und ich festhalten, oder 7 Theile Bromammonium auf 11 Theile Silbernitrat nach Benett. Mit mehr Bromalkali erfolgt die moleculare Umwandlung zu langsam, mit erheblich geringeren Mengen erfolgt leicht Zersetzung (sub X).

Bei diesen Processen dürfte das Lösungsvermögen des Wassers für Bromsilber eine Rolle spielen. Einerseits geht die Bildung von Concrementen (körnigem Bromsilber) in Lösungsmitteln rascher vor sich und gerade mit der Bildung der gröberen Partikelchen wächst ja die Empfindlichkeit der Bromsilber-Gelatine. Mit dem Digeriren in der Wärme löst sich auch mehr Bromsilber in dem Wasser auf und zum Theile mag die damit verbundene Steigerung der Lichtempfindlichkeit von der Anwesenheit von geringen Mengen gelösten Bromsilbers herrühren.

III. Einfluss von fremden Substanzen auf das photochemische Verhalten des Bromsilbers. Freies Chlor, Brom und Jod zerstören sowohl in wässeriger Lösung als in Gasform die Lichtempfindlichkeit einer jeden Art des Bromsilbers, wenn ich diese Substanzen vor der Belichtung einwirken liess; nach dem Belichten zerstören diese Substanzen das schon entstandene latente Lichtbild, welches sich dann nicht mehr hervorrufen lässt. Ganz Ähnliches beobachtete ich bei der salpetrigen Säure, deren schädliche Wirkung auf Bromsilber schon Abney angegeben hatte. Salpetersäure, wenn auch nur in kleiner Menge dem Bromsilber anhaftend, verzögert die Zersetzung im Lichte; als das Bromsilber bei einem Versuche nur 0·1% Salpetersäure enthielt, so sank dessen Lichtempfindlichkeit auf ungefähr 4/5 der ursprünglichen Empfindlichkeit; concentrirte Salpetersäure wirkt ähnlich heftig wie Chlorwasser. Enthält das Bromsilber Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, oder ein wenig Schwefelsäure, so nimmt es das latente Lichtbild langsamer auf, jedoch wirken diese Säuren bei weitem nicht so schädlich als oxydirende Substanzen; in demselben Sinne wirken organische Säuren wie Essigsäure, Citronensäure, aber deren Effect ist so gering, dass er nicht störend auftritt. Diese Resultate fand ich für Bromsilber, welches mit überschüssigem löslichem Bromid, als auch für solches mit überschüssigem Silbernitrat, insoferne letzteres nicht durch die Säuren zersetzt wird. Die saure Reaction des Bromsilbers verlangsamt also dessen photochemische Zersetzung.

Perchloride (Eisenchlorid, Kupferchlorid) zerstören das latente Lichtbild gänzlich. Monobromide (Bromkalium, Bromammonium) verzögern den photochemischen Process (s. o.); Monochloride (Chlornatrium) wirken ähnlich, jedoch in noch geringerem Grade, da erst ein Gehalt von 6—20% merklich verzögernd wirkt. Alkalien beschleunigen die Lichtwirkung; ich beobachtete nach dem Zusatz von kohlensaurem Natron, kohlensauren Ammon, Ammoniak, Ätzkali zur Emulsion oder nach dem Baden der Platten in diesen Lösungen, eine Zunahme der Lichtempfindlichkeit bis auf's Doppelte. Behandelt man eine Bromsilber-Gelatine-Emulsion mit 1—2% Ammoniak und digerirt in der Wärme, so vergrössert sich nach meinen Beobachtungen das Korn des Bromsilbers, die Empfindlichkeit steigt zugleich auf das Doppelte; bei

einer längeren (12—24stündigen) Digestion mit Ammoniak aber zersetzt sich das Bromsilber partiell, was sich dadurch documentirt, dass es auch bei Lichtausschluss rasch vom Kalium-Ferrooxalat (und nicht erst nach vorhergegangener Belichtung) reducirt wird.

Monckhoven[1] hatte zuerst den Zusatz von Ammoniak bei der Herstellung von Bromsilber-Gelatine-Emulsionen eingeführt, und angenommen, dass dadurch die feinzertheilte pulverige Modification in die körnige übergehe, und desshalb die Empfindlichkeit steige. Ich halte diese Annahme wohl zum Theile für zur Erklärung ausreichend, da Ammoniak thatsächlich die molekulare Veränderung beschleunigt. Ammoniak wirkt aber auch nach kurzer Einwirkung in der Kälte beschleunigend, ohne dass ich eine molekulare Veränderung in der Bromsilberschicht bemerken konnte, ferner hat das kohlensaure Natron eine ähnliche momentane Wirkung in der Kälte, und bewirkt keine viel raschere Molecularveränderung in der Wärme als Digeriren mit warmem Wasser allein. Die Umwandlung desjenigen Bromsilbers, welches rothes Licht durchlässt, in jene Modification, welche violettes durchlässt, geschieht mit $1^3/_4$ $^0/_0$ Ammoniak in der Gelatine-Emulsion bei 35 bis 40° C. in 1 bis 2 Stunden; dauert aber bei der Anwesenheit von sehr viel löslichem Bromid mitunter 6 bis 8 Stunden. Eine schon mehrere Tage in der Wärme digerirte Emulsion ist in $^1/_4$ bis 1 Stunde umgesetzt. Erhöhung der Temperatur über 50° C. beschleunigt die moleculare Umwandlung sehr, bringt aber oft die Zersetzung des Bromsilbers mit sich.

Ein anderer Grund der Vermehrung der Empfindlichkeit des Bromsilbers durch Ammoniak die eintritt, trotzdem dasselbe vor der Belichtung ausgewaschen wurde, liegt in dessen alkalischer Reaction. Wenn auch speciell das Ammoniak vom Bromsilber nicht aufgenommen wird (nach Rammelsberg absorbirt das Bromsilber kein Ammoniak[2]), so wird doch jede Spur von schädlicher freier Säure entfernt. Es ist hervorzuheben, dass wir beim kohlensauren Natron besonders dann eine sensibilisirende Wir-

---

[1] Photogr. Correspondenz, 1879.

[2] Gmelin. Handb. Chemie. 6. Aufl., 3. Bd., p. 961.

kung bemerkten, wenn geringe Mengen (grössere Quantitäten zersetzen die Gelatine) davon in der Emulsion blieben.

Dass aber dem Ammoniak, trotzdem es hinterher entfernt wurde, eine besondere Wirksamkeit bezüglich der Erhöhung der Lichtempfindlichkeit zukommt, glaube ich mit der Zunahme der Löslichkeit des Bromsilbers in wässerigem Ammoniak und dem Entstehen der körnigen Modifikation im Zusammenhange stehend.

Zur Stütze meiner Ansicht dient die von mir mehrfach gemachte Beobachtung, nach welcher nicht nur das frisch gefällte, feinzertheilte pulverige Bromsilber durch Ammoniak lichtempfindlicher wird, sondern auch das durch sechstägiges Digeriren in wässerigen warmen Lösungen in die feinzertheilte körnige Modification übergeführte Bromsilber, wenn auch nicht in demselben Verhältnisse, sondern nur um 1 Drittel oder die Hälfte lichtempfindlicher wird; in letzterem Falle kann zur Erklärung der Steigerung der Empfindlichkeit kaum mehr das Entstehen der körnigen Modification (welche ja schon mittlerweile sich gebildet hatte) angenommen werden.

Ich muss bemerken, dass eine Collodion-Bromsilber-Emulsion durch einen Zusatz von 3 bis 6 % Ammoniak in die „grüne Modification" übergeht und dabei eine ähnliche Steigerung der Empfindlichkeit erfährt, wie Gelatine-Emulsion: Sie wird ½ mal und unter günstigen Umständen nochmals so lichtempfindlich. Da der Ammoniak-Zusatz nur bei Anwesenheit von überschüssigem löslichen Bromid anwendbar ist, so sind derartige Collodion-Emulsionen noch immer 10 bis 20 mal unempfindlicher als die gewöhnlichen Gelatine-Emulsionen. Auch mit einem Sensibilisator erreichen sie letztere noch nicht.[1]

Diese Untersuchungen führten mich zu dem Wege zur Darstellung der lichtempfindlichsten Bromsilberplatten, welche empfindlicher waren, als alle, die wir nach den bis jetzt bekannten Methoden erhalten konnten. Ich stelle durch vier- bis siebentägiges Digeriren bei 32—46° C. eine Gelatine-Emulsion dar, welche nach dieser Zeit feinzertheiltes, körniges Bromsilber enthält. Hierauf lasse ich auf 37° C. erkalten, füge 1½ bis 2 %

[1] Die erste Mittheilung darüber, welche aber mehrfach missverstanden wurde, machten Hauptm. Tóth und ich im October 1879 (Photogr. Correspondenz).

Ammoniak zu, digerire $1^1/_2$ bis 2 Stunden bei dieser Temperatur und lasse die Emulsion erstarren; nach dem Waschen ist sie verwendbar.[1]

Die Angaben mache ich nur im Falle der Abwesenheit von Silbernitrat, da dieses sich mit Alkalien zersetzen würde und dann (namentlich wenn Silberoxyd entsteht) beim Entwickeln kein klares, sondern ein schleieriges Lichtbild entsteht.

Organische, bromabsorbirende Körper (wie: Gelatine, Tannin, Gallussäure, Morphin, Harze, Catechu etc.) äussern nach Vogel nur auf das mit einem Überschuss von löslichem Bromid präparirte Bromsilber einen günstigen Einfluss, d. h. wirken als Sensibilisatoren; die Empfindlichkeit des mit Silbernitrat-Überschuss hergestellten Bromsilbers wird dadurch aber nicht gesteigert. Meine Versuche bestätigen dies für Collodion und als Resultat derselben fasse ich kurz zusammen: Ein organischer Sensibilisator zeigt nur dann eine beschleunigende Wirkung, wenn nicht schon ein anderer zugegen ist, sonst wird die Wirkung des ersteren im Allgemeinen nicht gesteigert; es wirken auch auf Bromsilber-Gelatine-Emulsion die erwähnten Substanzen nicht sensibilisirend, weil die Gelatine selbst schon als Sensibilisator wirkt, während Bromsilber-Collodion mit überschüssigem Bromid durch dieselben wesentlich (nach meinen Versuchen mit Tannin, Morphin zwei- bis viermal) empfindlicher wird. Ist der zweite Sensibilisator aber viel kräftiger als der erste, so äussert er eine geringe Wirkung, z. B. Pyrogallussäure auf Gelatine-Emulsion.

---

[1] Die näheren Verhältnisse, welche variirt werden können, sind folgende: 12 Theile Bromkalium, 15 Theile Silbernitrat und ungefähr dasselbe Gewicht Gelatine in 250 bis 300 Theilen Wasser gelöst. — Bromsilber-Emulsion nach kurzer Digestion mit Ammoniak, unmittelbar nach deren Darstellung, ist weniger lichtempfindlich als Bromsilber-Emulsion, welche für sich allein sechs Tage digerirt wurde. Durch längere Digestion und Ammoniak tritt Zersetzung ein. Es ist also am besten, das Bromsilber für sich tagelang zu digeriren, dann mit Ammoniak zu versetzen, dessen Einwirkung schon nach fünfzehn Minuten die Lichtempfindlichkeit der an und für sich schon hochempfindlichen Bromsilber-Emulsion verdoppelt. — Die ausführlichen Details und technischen Einzelheiten werden wir in der Photogr. Correspondenz publiciren, da sie an diesem Orte wohl zu umfangreich werden würden.

In allen Fällen wirkt die unmittelbare Umhüllung des Bromsilbers durch einen oxydablen Körper sehr günstig auf die Lichtempfindlichkeit. Es ist das mit überschüssigem Silbernitrat erzeugte Bromsilber in Collodion viel unempfindlicher als Bromsilber mit überschüssigem löslichen Bromid in Gelatine emulsionirt, und dennoch ist Silbernitrat ein viel kräftigerer Sensibilisator als Gelatine, wie ich durch Vergleichung von Collodion-Emulsionen, welche einerseits mit Silbernitrat andererseits mit Gelatine (bei Überschuss von Bromammonium) sensibilisirt waren, sicherstellte. Über die vermuthliche Rolle des Wassers bei Gelatine-Emulsionen s. o. — Mit der Annahme einer besonderen lichtempfindlichen Modification des Bromsilbers in der Gelatine-Emulsion reicht man nicht aus, um die überwiegende Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers in der letzteren zu erklären; denn im Collodion lässt sich durch Ammoniak ebenfalls die feinzertheilte körnige Modifikation herstellen und ist trotzdem unempfindlicher als die feinzertheilte pulverige, geschweige denn die feinzertheilte körnige Modification in der Gelatine. — Die geringere Lichtempfindlichkeit der Collodion-Emulsion aus der der geringeren Durchdringlichkeit der Collodionhaut für den Entwickler im Vergleiche zur Gelatine erklären zu wollen, was wiederholt versucht wurde, ist durchaus unzulänglich, weil im Gegentheil der mit etwas Alkohol versetzte Pyrogallus-Entwickler die Collodionhaut leichter und rascher als die Gelatine durchdringt und trotzdem kommt auf letzterer nach viel kürzerer Belichtung ein Bild zum Vorschein.

IV. Temperatur-Unterschiede zwischen 5° und 25° C. fand ich auf die photochemische Zersetzung der trockenen Bromsilberplatten, beziehungsweise auf die Entstehung des latenten Lichtbildes ohne Einfluss, falls die Platten nach der Belichtung und während der Entwicklung auf ein und dieselbe Temperatur gebracht wurden (s. u.).

V. Angefeuchtete Bromsilberplatten fand ich durchaus nicht lichtempfindlicher als lufttrockene; im Gegentheil sind die Lichtbilder schwächer, weil die Lichtstrahlen durch das Wasser in ihrem Eindringen gehemmt werden.

VI. Die relative Wirkung des farbigen Lichtes des Spectrums auf die verschiedenen Modificationen des Bromsilbers

wurde von Monckhoven[1] studirt. Frische Bromsilber-Emulsion (feinzertheiltes pulveriges Bromsilber?) ist von *Mn* bis *F* des Spectrums empfindlich; bei sehr alter, lange digerirter Emulsion (feinzertheiltes körniges Bromsilber enthaltend) reicht die Empfindlichkeit von Ultraviolett bis ins Ultraroth. Ich führe diese Thatsache als neue Bestätigung des Satzes an, dass die photochemische Zersetzung mit der optischen Absorption (s. o) eng zusammenhängt. Die grössere relative Farbenempfindlichkeit äussert sich augenscheinlich als Erhöhung der absoluten Empfindlichkeit für weisses Licht.

VII. Einfluss der Qualität des chemischen Entwicklers auf die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers. Da die Erzeugung von Lichtbildern mit chemischer Entwicklung nicht nur von der photochemischen (unsichtbaren) Zersetzung des Bromsilbers, sondern auch von der Wirkung des Entwicklers abhängt, so ist es einleuchtend, dass die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers sowohl eine Function der Beschaffenheit des Bromsilbers als der des Entwicklers ist. Das Resultat meiner Versuche, die ich vor kurzer Zeit ausführlich auseinanderlegte,[2] ist in wenigen Worten folgendes: Je stärker reducirend, je concentrirter der chemische Entwickler ist, desto kürzer ist die erforderliche Belichtungszeit; auch Erwärmen des Entwicklers um 5° bis 10° C. kürzt die Belichtungszeit schon merklich ab.[3] Vergleichende Versuchsreihen über Empfindlichkeit von Silberhaloïdsalzen müssen daher mit ein und demselben Entwickler gemacht werden.

VIII. Mitwirkung der Elektricität bei der Entstehung des Lichtbildes durch Entwicklung. Als ich eine Platte drei- bis viermal dicker mit Bromsilber-Emulsion überzog, als nöthig war, um sie gänzlich undurchsichtig zu machen, und um eine völlige Absorption der chemisch wirksamen Lichtstrahlen

---

[1] Bulletin de l'Assoc. Belge, 1879; Photograph. Mittheil. Band 16, pag. 154.

Photograph. Correspondenz, 1879, Nov.

[3] Die Abkürzung der Belichtung durch Vermehrung der Reductionskraft des Entwicklers hat seine Grenzen, weil darüber hinaus auch das nicht belichtete Bromsilber geschwärzt wird anstatt ein Bild zu entwickeln.

zu bewirken, bemerkte ich nach der Entwicklung des latenten Lichtbildes, dass die Reduction des Bromsilbers an den belichteten Stellen durch die ganze Schicht hindurch erfolgt war; trotzdem konnte das Licht, auch bei einer grösseren Helligkeit, unmöglich so weit gewirkt haben. Ich vermuthete desshalb, dass das an der Oberfläche der Schicht durch photochemische Wirkung enstandene metallische Silber in Berührung mit Bromsilber und Kalium-Ferrooxalat durch elektrolytische Wirkung die weitere Reduction verursache. Um mich von der Richtigkeit dieser Ansicht zu überzeugen, legte ich einen Draht von reinem Silber bei Lichtausschluss auf eine Bromsilber-Schicht und liess Kalium-Ferrooxalat einwirken; in der That war an den Berührungsstellen das Bromsilber reducirt. Ferner gehört auch Abney's Experiment[1] daher, für das ebenfalls eine elektrolytische Zersetzung als Erklärung angenommen werden muss: Ein entwickeltes Lichtbild, aus metallischem Silber bestehend, wird mit Bromsilber-Emulsion übergossen und dann mit dem chemischen Entwickler übergossen; hiebei wird das Bromsilber (ohne dass irgend eine Lichtwirkung vorausgegangen wäre) zu Metall reducirt und es reproducirt sich das Lichtbild durch blosse Berührung. Aus Allem geht hervor, dass meine Annahme begründet sei, dass bei der Entwicklung des latenten Lichtbildes secundäre elektrochemische Vorgänge eine Rolle spielen.

IX. Einfluss des mechanischen Druckes auf Bromsilber. Carey Lea zeigte, dass Jodsilber durch Druck derartig beeinflusst wird, dass es dann bei der physikalischen Entwicklung das in statu nascendi ausgeschiedene Silbermetall anzieht, gerade so, als ob es zuvor insolirt worden wäre.[2] Bei der Wiederholung gelangen mir diese Versuche nicht nur beim Jodsilber, sondern auch beim Bromsilber mit physikalischer Entwicklung. Eine durch Baden im Silbernitratbade sensibilisirte Platte, wurde mit einem gereinigten Glaskörper gepresst und dann mit einem Gemenge von saurer Eisenvitriollösung und Silbernitrat (physikalischer Entwickler) behandelt; die gepressten Stellen zogen das sich ausscheidende metallische Silber an. Als ich aber

---

[1] Emulsion Processes in Photography, 1878, pag. 11.

Sill. Amer. Journ. (2). Bd. 42, pag. 198. Photograph. Archiv, 1868.

eine Bromsilberplatte (Gelatine- oder Collodion-Emulsion) ebenso behandelte und mit einem chemischen Entwickler (alkalische Pyrogallussäure, Kalium-Ferrooxalat) übergoss, wurden die gepressten Partien gar nicht früher afficirt. Während also durch mechanischen Druck auf Bromsilber Bilder (ohne Lichtwirkung) mit physikalischer Entwicklung erhalten werden können, liefert die chemische Entwicklung keine derartigen, durch mechanischen Druck erzeugten Bilder.

X. Andere Zersetzungen des Bromsilbers, welche der latenten Lichtwirkung ähnlich oder gleich sind. Das Bromsilber erhält durch eine unendlich kurze Insolation die Neigung durch starke Reductionsmittel (chemische Entwickler) früher zu Metall reducirt zu werden, als das vom Licht absolut geschützte. Die Annahme, dass hiebei von dem Silberbromid eine kleine Menge Brom gespalten wird, und sich ein Silbersubbromid bildet, welches leichter reducirbar wird, ist bisher durch keine andere Theorie schwankend gemacht worden; analytische Daten lassen sich nicht ermitteln, da in dem äusserlich anscheinend unveränderten Bromsilber keine Änderung der chemischen Zusammensetzung nachweisbar ist.

Durch eine geeignete Behandlung kann man dem reinen Bromsilber bei völligem Lichtausschluss dieselbe Veränderung (Neigung zur leichteren Reducirbarkeit) ertheilen, wie sie die sogenannte latente Lichtwirkung charakterisirt. Dirigirt man Bromsilber, mit einem geringen Überschuss von löslichem Bromid dargestellt,[1] mit einem auf dasselbe äusserst schwach reducirend wirkenden Körper, tagelang in der Wärme, so schwärzt es sich mit dem chemischen Entwickler bei Lichtauschluss gerade so rasch, als ob normales Bromsilber belichtet worden wäre. Wird eine Bromsilber-Gelatine-Emulsion mit geringem Überschuss an löslichem Bromid durch sieben bis zehn Tage zwischen 30° und 50° C., oder kürzere Zeit, auf 60° bis 90° C. erwärmt, so werden

---

[1] Bromsilber mit Silbernitrat-Überschuss gefällt, gewaschen, dann in Gelatine emulsionirt, erleidet die oben beschriebene Veränderung noch viel rascher; da man aber diese Zersetzung auf eine Reduction des etwa anhaftenden, leicht reducirbaren Silbernitrates zurückführen könnte, so legte ich diesen Versuchen keine weitere Beweiskraft über die Zersetzungen des Bromsilbers bei.

damit überzogene Platten auch bei völligem Lichtabschluss im Entwickler eben so rasch reducirt, wie eine normale Bromsilber-Emulsion nach einer Belichtung von mehreren Secunden, ja sogar Minuten; trotzdem ist in beiden Fällen keine Farbenveränderung, die auf eine merkliche Reduction deuten würde, sichtlich. Bromsilber-Collodion bleibt auch in der Wärme unzersetzt, offenbar weil Collodion (Pyroxylin) in keiner Weise reducirend wirkt; sobald man aber Tannin, Gallussäure etc. zusetzt und nur bei Zimmertemperatur monatelang stehen lässt, wird das Bromsilber sichtlich durchaus nicht verändert,[1] schwärzt sich aber jetzt trotz Lichtausschluss im Entwickler rasch.

Dieselbe unsichtbare Veränderung erleidet das Bromsilber bei gleichzeitiger Gegenwart von Gelatine und Ammoniak bei 30 bis 50° C. schon in 24 Stunden, bei 80 bis 100° C. schon nach einer Stunde; die Reducirbarkeit des Bromsilbers im Entwickler ist dann so gross geworden, dass die belichteten Partien desselben sich nicht rascher, als die nicht belichteten schwärzen. Bei wochenlang fortgesetzter Digestion in der Hitze geht die Reduction so weit, dass sie sich durch ein Dunklerfärben anzeigt.

Denselben Impuls zur leichten Reducirbarkeit des Bromsilbers durch chemische Entwickler zu Metall kann man demselben durch kurze Belichtung oder auch durch Digestion mit sehr schwach reducirenden Körpern (bromabsorbirenden Substanzen) ertheilen; in beiden Fällen kann man die Reduction durch andauernde Einwirkung von Licht oder der erwähnten Substanzen bis zur Bräunung fortführen. Sehr interessant erscheint mir die Beobachtung, dass alle jene Körper, welche die Entstehung des latenten Lichtbildes verzögern, auch die analoge Verzögerung bei der Digestion mit schwach zersetzenden Substanzen hervorbringen. Besonders die Einwirkung der löslichen Bromide ist in dieser Richtung beachtenswerth: Bromkalium verzögert die photochemische Zersetzung um so mehr, ein je grösserer Überschuss vorhanden ist; bei der Anwesenheit eines namhaften Überschusses von Bromkalium, erhält die Bromsilber-Gelatine-Emulsion sowohl bei deren Digestion für sich, als mit etwas Ammoniak viel schwieriger die

[1] Tannin, Gallussäure besitzen überhaupt kein nach kurzer Zeit nachweisliches Reductionsvermögen für Bromsilber.

Neigung, sich mit dem Entwickler zu schwärzen, als bei der Gegenwart einer geringeren Menge desselben. Desshalb fand ich es nothwendig, bei der Darstellung des sehr lichtempfindlichen feinzertheilten körnigen Bromsilbers (als Gelatine-Emulsion) durch lange Digestion in der Wärme, einen genügenden Überschuss an löslichem Bromid beizufügen.

Die photochemische Zersetzung des Bromsilbers, welche man als „latente Lichtwirkung" bezeichnet, erkläre ich nach dem Obigen für keinen eigenartigen Process, sondern als das Resultat einer partiellen, auch auf andere Weise zu erzielenden, minimalen Bromabspaltung.

XI. Über das Verhältniss der Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers zu der des Jod- und Chlorsilbers, bei chemischer Entwicklung des latenten Lichtbildes. Dass das Jodsilber mit überschüssigem Jodkalium so gut wie ganz unempfindlich ist, war schon lange bekannt. Aber auch das mit Silbernitrat-Überschuss dargestellte Jodsilber ist um so Vieles weniger lichtempfindlich als das analog präparirte Bromsilber, dass es eine fünfzigmal längere Belichtung oder noch mehr verlangt (bei chemischer Entwicklung!) und trotzdem kein so kräftiges Bild gibt. Diese geringe Lichtempfindlichkeit des Jodsilbers wurde von Bolton[1] und H. W. Vogel erkannt, und ich fand sie bestätigt. Diese Erscheinung (welche leider noch Manchen unbekannt geblieben ist) ist sehr bemerkenswerth, weil Jodsilber mit physikalischer Entwicklung lichtempfindlicher als Brom- und Chlorsilber ist.

Gemenge von Brom- und Jodsilber fand ich unempfindlicher als reines Bromsilber und (trotzdem sie mehrfach zu photographischen Zwecken vorgeschlagen wurden) in keiner Weise vortheilhaft.

Chlorsilber kommt an Lichtempfindlichkeit dem Bromsilber nahe, ja scheint manche Formen desselben hierin sogar zu übertreffen. Da meine Untersuchungen über das Chlorsilber noch nicht abgeschlossen sind, so will ich vorläufig nur mittheilen, dass die starken Reductionsmittel (alkalische Pyrogallussäure, Kalium-Ferrooxalat) das Chlorsilber (auch das vom Licht gänzlich fern gehaltene) unvergleichlich rascher zu Metall reduciren als Brom-

[1] British Journal of Photography, 1867, pag. 212.

silber; desshalb ist die Entwicklung schwieriger durchzuführen. Das mit Silbernitrat-Überschuss gefällte Chlorsilber fand ich mit dem Ferrooxalat-Entwickler (analog dem Bromsilber) lichtempfindlicher als das mit überschüssigem löslichem Chlorid präparirte, jedoch mehr zu unregelmässigen Reductionen geneigt; das letztere aber in einem leicht oxydablen Bindemittel (Chlorsilber-Gelatine-Emulsion) im Vereine mit einem nicht allzu energischen Entwickler ist in hohem Grade lichtempfindlich und dürfte nach meinen bisherigen Erfahrungen einen Rang neben der Bromsilber-Emulsion erringen.

Gemenge von Brom- und Chlorsilber zeigen kein charakteristisches Verhalten am Lichte. Ich fand sie zur Erzeugung von Lichtbildern nicht mit Vortheil verwendbar (entgegen der in photographischen Journalen öfter ausgesprochenen Ansicht), da sich die einzelnen Bestandtheile zu verschieden gegen den chemischen Entwickler verhalten; das Chlorsilber wird nämlich in seiner ganzen Masse geschwärzt, bevor das Bromsilber an den belichteten Theilen reducirt wird.